Über die Einwirkung des Phosgens auf monoacylierte primäre Amine.

Von

ALBERT KRUG

aus Berlin.

Berlin 1894.

Einwirkung des Phosgens auf monoacylierte primäre Amine.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

Grossherzoglich Hessischen Ludewigs-Universität zu Giessen

eingereicht von

ALBERT KRUG

aus Berlin.

Berlin 1894.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538127_0051

In Anbetracht der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Idee Carbaminsäurechloride mit Säureradicalen und daraus Harnstoffe mit Säureradicalen darzustellen, sei mir gestattet kurz auf die umfangreichen Arbeiten Michler's[1] hinzuweisen. Genanntem Forscher verdanken wir eine genauere Kenntnis über die Wechselwirkung zwischen Phosgen und den secundären Aminbasen. Die Bildung von solchen Harnstoffchloriden findet dann ihren Ausdruck in folgender Reaktionsgleichung:

$$CO\,Cl_2 + 2R_2 = NH = CO\,(Cl)\,NR_2 + R_2 - NH \cdot HCl.$$

Es ist nun eine bekannte Erscheinung, dass Säuregruppen, sobald sie in Amine eingetreten sind, eine erhebliche Schwächung, zuweilen sogar eine vollständige Auslöschung der basischen Eigenschaften der Amine herbeizuführen imstande sind. Die Säureamide sind daher indifferente Verbindungen von neutraler Reaktion. Freilich vollständig wird der basische Teil des Moleküls — die NH_2 — Gruppe nicht paralysiert. Sie besitzt noch die Fähigkeit sich mit starken Säuren zu lockeren Verbindungen zu vereinigen. Hier interessiert vorzüglich die Bildung ihrer salzsauren Salze. Wie aus der Litteratur ersichtlich, sind jedoch nur in vereinzelten Fällen die Bildungsweisen solcher salzsauren Salze bekannt gegeben. Die bequemste Darstellungsweise besteht im direkten Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Amids. Die Darstellung des salzsauren Benzylacetamids konnte ich in der Litteratur nicht anfinden, daher verfuhr ich in folgender Weise: das in Äther gelöste Benzylacetamid wurde mit trocknem Salzsäuregas gesättigt. Das gebildete salzsaure Produkt fiel sofort als ein bei ca. 125° schmelzender Körper von rein weisser Farbe aus.

Dasselbe Verfahren wandte ich auch auf das von mir beschriebene Benzylbenyamid an; es gelang jedoch nicht, ein salzsaures Salz zu erhalten.

Da nun Phosgen auf secundäre Amine, wie bereits angedeutet, fast augenblicklich einwirkt unter Abscheidung von salzsauren

[1]) Ber. d. chem. Ges. VIII. S. 1664.

Salzen der Amine und unter Bildung von secundären Harnstoffchloriden, so gewann es für mich an Interesse, auch die Einwirkung von Phosgen auf secundäre Säureamide, d. h. also auf Amine, welche eine Alkyl- und eine Säuregruppe enthalten zu untersuchen, um festzustellen, ob nicht auch diese unter Bildung von acetylierten Harnstoffchloriden einwirken. Es war daher vorauszusehen, dass dasjenige Säureamid am leichtesten reagieren würde, welches die stärksten basischen Eigenschaften besitzt, bezw. dessen salzsaures Salz am beständigsten ist.

Zu diesem Zwecke unterwarf ich folgende Säureamide der Untersuchung:

a) Benzylacetamid,
b) Benzylbenzamid.
c) Acetxylid.

Ich bin dabei zu interessanten Resultaten gelangt, die ich in Folgendem beschreiben will.

Experimenteller Teil.

Zuvor sei mir noch in aller Kürze gestattet, einiger Versuche, die ich zum Zwecke der Darstellung des Benzylacetamid anstellte, Erwähnung zu thun.

Ich verfuhr zur Darstellung dieses Körpers in folgender Weise:

Benzylchlorid resp. Benzylbromid wurde mit einem Überschuss von Acetamid im Einschlussrohr ungefähr 6—8 Stunden auf 180—200° erhitzt. Es entstand eine breiige, schwach gelbliche Krystallmasse. Dieselbe löst sich in Wasser; macht man mit Natronlauge alkalisch und zieht mit Äther aus, so geht beim Fraktionieren desselben nur eine unbedeutende Menge Benzylacetamid von unbestimmtem Siedepunkt über. Teils erstarrt das übergehende Destillat sofort in der Vorlage, teils bleibt es ein mit erstarrten Anteilen zähflüssiges Öl.

Ich versuchte auch aus Quecksilberacetamid durch Einwirkung von Benzylbromid Benzylacetamid zu gewinnen. Jedoch fast ganz ohne Erfolg. Quecksilberacetamid gelang mir zwar leicht zu gewinnen, doch konnte ich das nachher erhaltene Quecksilberacetamid merkwürdigerweise nicht gut wieder in Lösung bringen.

Daher ging ich zu folgendem Verfahren über:

Reines Benzylamin wurde mit der doppelten Gewichtsmenge wasserfreier Essigsäure am aufrechtstehenden Kühler 4 Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit bräunt sich, setzt jedoch keine Krystalle ab. Destilliert man die überschüssige Essigsäure ab, so wird die ganze Masse fest. Der Siedepunkt der Acetverbindung liegt constant bei 293°—294°. Das Destillat erstarrt nach dem Erkalten zu strahlig gruppierten Nadeln.

Durch die eingehende Beschäftigung mit dieser Darstellungsweise bin ich zu dem erwähnenswerten Resultat gelangt, dass ich die übliche Litteraturangabe, wonach die Rudolph'sche Methode als am zweckmässigsten dargestellt wird, nicht bestätigt fand, vielmehr bietet das von Strakosch angegebene Verfahren ein Mittel, auf einfachem Wege ein absolut reines Produkt bei quantitativer Ausbeute zu erzielen.

Zunächst ehe ich zur Charakterisierung des Verhaltens der Säureamide gegen Phosgen übergehe, möchte ich noch einige Derivate des Benzylamins, die noch nicht bekannt sind und die ich dargestellt habe, näher kennzeichnen.

Benzylbenzamid.

$C_6H_5 — CO — NH — CH_2 — C_6H_5$.

Molekulare Mengen Benzylamin (4 gr) und Benzoylchlorid (5 gr) wirken, wie vorauszusehen, unter starker Wärmeentwicklung auf einander ein. Sehr zweckmässig stellt man den Körper dar nach der Schotten-Baumann'schen Methode, indem man Benzylamin in Wasser löst und abwechselnd Benzoylchlorid und Natronlauge unter tüchtigem Umschütteln hinzugiebt. Momentan scheidet sich das Benzylbenzamid als weisser Körper aus, der nur abfiltriert, ausgewaschen und umkrystallisiert werden brauchte, um rein zu sein. Das erhaltene Produkt ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigten die als Blättchen erhaltenen Krystalle den constanten Schmelzpunkt 110°.

Analyse. N-Bestimmung:

0,212 gr angewandter Substanz gaben 13 ccm N bei 22° C. und 757 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{14}H_{13}ON$
7 % N.	6,63 % N.

Der Vorgang geschieht nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5 — CH_2 — NH\,H + Cl — CO — C_6H_5 =$$
$$C_6H_5 — CH_2 — NH — CO — C_6H_5 + C_6H_5 — CH_2 — NH_2 \cdot HCl.$$

Eine C- und H-Bestimmung:

ergab gleichfalls das erhoffte Resultat:

0,2177 gr angewandter Substanz gaben

0,6345 gr CO_2
0,1254 „ H_2O

entsprechend

0,173045 gr C
0,01393 „ H

Gefunden:	Berechnet:
79,48 % C	79,62 % C
6,40 „ H	6,16 „ H

Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Benzylamin.

Benzylphenylacetamid.

$C_6H_5 — CH_2 — NH — CO — CH_2 — C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 3,5 gr Benzylamin in Wasser gelöst und dazu 5 gr Phenylacetylchlorid, abwechselnd mit Natronlauge, wie vorher, hinzugethan. Die Umsetzung ging unter Ausscheidung eines braunen, körnigen Körpers vor sich. Die ganze Masse wurde abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. So wurde ein in kaltem Wasser unlöslicher, in Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in heissem Wasser schwer löslicher Körper erhalten, der zur Reinigung mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Es bildet so weisse Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 125°.

Die Analyse gab die von der Theorie geforderten Zahlen:

N-Bestimmung:

0,2202 gr angewandter Substanz gaben 12,2 ccm N bei 17° C. und 759 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{15}H_{15}NO$
6,44 % N.	6,22 % N.

C- und H-Bestimmung:

0,2412 gr angewandter Substanz gaben 0,7048 gr CO_2 und 0,1493 gr H_2O, bezw. 0,192218 gr C und 0,016588 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
79,69 % C	80,00 % C
6,87 „ H	6,66 „ H

Mithin verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$C_6H_5 — CH_2 — NHH + Cl — CO — CH_2 — C_6H_5 =$
$C_6H_5 — CH_2 — NH — CO — CH_2 — C_6H_5 + HCl$.

Einwirkung von Propionylchlorid auf Benzylamin.

Benzylpropionamid.

$CH_3 — CH_2 — CO — NH — CH_2 — C_6H_5$.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht analog der des Vorhergehenden.

3,5 gr Benzylamin wurden in Wasser gelöst und mit 3,2 gr Propionylchlorid versetzt. Bei Beginn der Reaktion schied sich eine geringe Menge eines festen Körpers aus. Auf Zusatz von etwas mehr Propionylchlorid trübt sich die Flüssigkeit und schliesslich entsteht ein gelbliches Öl, das nach dem Extrahieren mit Äther und Verdunsten desselben im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrt.

N-Bestimmung:

0,2520 gr Substanz gaben 19,1 ccm N.
Bar.: 760 mm; Temp.: 23°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$
8,6% N	8,6% N.

Mithin ist folgende Gleichung die entsprechende:

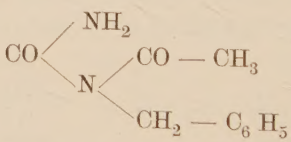
$$C_6H_5 — CH_2 — NH_2 + Cl — CO — CH_2 — CH_3 = CH_3 — CH_2 — CO — NH — CH_2 — C_6H_5 + HCl.$$

Zur Prüfung der basischen Eigenschaften von Benzylacetamid und Benzylbenzamid untersuchte ich zunächst das Verhalten der beiden Körper gegen cyansaures Kalium und gegen Phenylcyanat.

Der Versuch, durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Benzylacetamid den theoretisch möglichen

„Benzylacetylharnstoff“

von der Constitution



darzustellen, brachte, wie ich gleich bemerken will, „nicht“ das erwartete Resultat.

Der Versuch wurde in folgender Weise vorgenommen:

1,75 gr Kaliumcyanat wurden in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Zu dieser Lösung wurde allmählich trocknes salzsaures Benzylacetamid hinzugesetzt. Unter Aufbrausen bedeckte sich die Flüssigkeit mit einer gelblichen Ölschicht, die mit destilliertem Wasser und Äther geschüttelt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess ein Öl, welches beim Stehen an der Luft erstarrte. Es erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Äther durch seinen Schmelzpunkt 58—60° und seine Löslichkeitsverhältnisse sowie seinen Geruch als Benzylacetamid.

Mithin hatte zwar eine Chlorkalium-Abspaltung stattgefunden, jedoch nicht unter Vereinigung der beiden isolierten Reste.

Offenbar war die in Freiheit gesetzte Cyansäure nicht mit dem Benzylacetamid in Reaktion getreten, sondern war zerfallen nach der Gleichung:

$$HN - CO + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

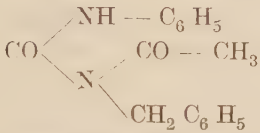
Daher erklärt sich auch das Aufbrausen der Flüssigkeit, welches bei der Reaktion bemerkbar wurde.

Ein analoger Versuch mit Benzylbenzamid scheiterte an der nicht genügend basischen Eigenschaft desselben, denn es war mir nicht möglich, ein salzsaures Benzylbenzamid darzustellen.

Bessere Resultate erhielt ich mit Phenylcyanat.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Bencylacetamid.

Phenylbenzylacetylharnstoff.



Zur Darstellung dieses Harnstoffs verfuhr ich folgendermassen:

Ohne jedes Lösungsmittel und ohne Wärmezufuhr war ebenfalls keine Reaktion zu bemerken; jedoch schon bei geringster Erwärmung siedete förmlich das Reaktionsprodukt.

Zur Vollendung der Reaktion wurde noch 1—$1^1/_2$ Stunde auf dem Ölbade unter zunehmender Gelbfärbung der ganzen Masse erhitzt. 150° erwies sich als die zweckmässigste Temperatur, indem sich bei stärkerem Erhitzen eine Verharzung der Masse bemerkbar machte. Die Ausscheidung eines festen Körpers stellte sich nicht ein, vielmehr erstarrte das rückständige gelbbraune Öl.

Ein anderes Verfahren, das noch eingeschlagen wurde, ergab ein gleiches Resultat:

0,5 gr Phenylcyanat und 0,6 gr Benzylacetamid wurden im Einschlussrohr auf 150—180° erhitzt. Der Röhreninhalt, der wie beim Erhitzen im offenen Gefäss zu einem dunkelgelben, zähflüssigen Öle zusammengeschmolzen war, wurde mit gewöhnlichem Äther behandelt. Hierbei schied sich ein fester Körper aus, der bis 236° schmolz, aber nicht näher untersucht wurde.

Die ätherische Lösung dagegen wurde auf angeheiztem Wasserbade zur Verdunstung gebracht, und der erstarrte Rückstand mit dem nach voriger Methode gewonnenen in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierte wiederum ein bei 230—232° schmelzender Körper aus, den ich nicht untersuchte.

Nach dem Verdunsten der Mutterlauge wurde ein zähflüssig bleibendes Öl als Rückstand erhalten, das in Alkohol, Äther und Benzol löslich, trotz vieler Bemühungen nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Die ausgeführten Stickstoff- und Kohlenwasserstoff-Bestimmungen gaben der Theorie annähernde Zahlen:

N-Bestimmung:

0,236 gr angewandter Substanz gaben 22,65 ccm N bei 23,5° C. und 751,5 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16} H_{16} N_2 O_2$
10,63 % N	10,45 % N.

C und H-Bestimmung:

0,2276 gr angewandter Substanz gaben

0,5927 gr CO_2
0,1252 „ H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{16} H_{16} N_2 O_2$
71,02 % C	71,6 % C
6,11 „ H	5,96 „ H.

Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6 H_5 - CH_2 - NH - CO - CH_3 + CO = N - C_6 N_5 =$$

$$= \begin{matrix} & & CO - CH_3 \\ & N & \\ CO & & CH_2 - C_6 H_5 \\ & NH - C_6 H_5 & \end{matrix}$$

Einwirkung von Phenylcyanat auf Benzylbenzamid.

Phenylbenzylbenzoylharnstoff.

$$\begin{matrix} & & NH - C_6 H_5 \\ CO & & CO - C_6 H_5 \\ & N & \\ & & CH_2 - C_6 H_5 \end{matrix}$$

wurde in folgender Weise dargestellt:

1,1 gr Phenylcyanat wurden mit 2,1 gr des Seite 8 angeführten Benzylbenzamids im Ölbade auf 150° erhitzt. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, weil sonst leicht Verharzung eintritt. Das gelbe, leichtflüssige Öl erhärtete beim Erkalten zu

einer festen Masse, die, in Äther und Benzol unlöslich, sich nur in heissem absoluten Alkohol löste. Fast augenblicklich schieden sich infolge der Schwerlöslichkeit aus der alkoholischen Mutterlauge weisse Krystallblättchen aus, die konstant bei 143—145° schmolzen.

N-Bestimmung:

0,2300 gr Substanz gaben 17,1 ccm N bei 21° C. und 751 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
8,4%	8,48%.

C- und H-Bestimmung:

0.2036 gr Substanz gaben 0.5693 gr CO_2 und 0,1061 gr H_2O.

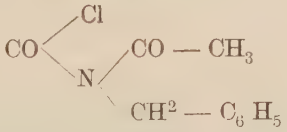
Gefunden:	Berechnet:
C = 76,25%	C = 76,36%
H = 5,78 „	H = 5,45 „

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 - CO - NH - CH_2 - C_6H_5 + CO = N \cdot C_6H_5 =$$

$$CO \cdot C_6H_5$$
$$N$$
$$CO \qquad CH_2 \cdot C_6H_5$$
$$NH - C_6H_5$$

Darstellung des Benzylacetylharnstoffchlorid.

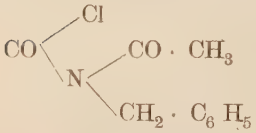


Es wurden 2 Mol. (10 gr) Benzylacetamid in der ungefähr 3—4fachen Menge Benzol gelöst und etwas mehr als die für 1 Mol. berechnete Menge Phosgen ($CO\,Cl_2$) in toluolischer Lösung (18 gr) hinzugefügt. Durch Einstellen der Lösung in Eiswasser sorgte ich für nötige Kühlung.

Trotz dieser Massregel geht die Umsetzung mit grosser Heftigkeit nnd unter sehr starker Wärmeentwicklung vor sich, so dass bei etwas schnellerem Zusatz von Phosgen die benzolische

Lösung ins Sieden gerät. Es schied sich sofort ein fester, weisser Körper: salzsaures Benzylacetamid aus, nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5 - CH_2 - NH - CO - CH_3 + CO\,Cl_2 =$$



$$+\,C_6H_5 - CH_2 - NH - CO - CH_3 \cdot HCl,$$

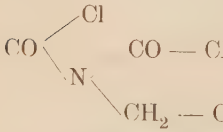
so dass das Ganze zu einem festen Brei wurde. Nach längerem Stehen in verschlossener Flasche wurde das ausgeschiedene salzsaure Salz durch Absaugen vom Flüssigen getrennt. Das Filtrat zeigte sich bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit sehr leicht zersetzlich.

Immerhin berechtigt diese auffällige Erscheinung, als ein unverkennbares Characteristicum der Carbaminsäurechloride, zur Annahme des Vorhandenseins eines solchen.

Infolgedessen wurde in einer trocknen Kohlensäure-Atmosphäre operiert, wobei sich immer noch durch Anteile mitgeführter Luft resp. durch deren Feuchtigkeitsgehalt geringe Trübung einstellte: jedoch viel weniger als vordem.

Die Ursache der Bildung salzsauren Salzes scheint einmal in der Reaktionsfähigkeit des Harnstoffchlorides und zweitens in der Feuchtigkeit der Luft zu liegen.

Es findet eine Zersetzung in folgendem Sinne statt:



$$+\,H_2O = CO_2 + (C_6H_5 - CH_2 - NH - CO - CH_3)\,HCl.$$

Das benzolische Filtrat liefert nach dem Verjagen des Benzols auf dem Wasserbade ein klares Öl von aromatischem, etwas stechendem Geruch und dunkelroter Farbe, das sich beim Stehen an der Luft stark trübt und bald zu salzsaurem Benzylacetamid erstarrt ist.

Im Exsiccator erstarrte es zu einer gummiartigen Masse von klarer, rotbrauner Farbe bei Vermeidung mechanischer Einwirkungen.

Es wurde versucht, das resultierende Chlorid gleich nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade zur Verjagung des Benzols und Toluols durch fraktionierte Destillation zu reinigen, was aber ohne Zersetzung nicht möglich war. — Unter starker Salzsäureentwicklung ging ein wasserklares Öl über, welches durch seinen Geruch, sowie durch seine starke Chlor-Reaktion am CuO-Spahn unschwer als Benzylchlorid zu erkennen war.

Bei höherer Temperatur destillierte ein bald erstarrendes Öl über, das sich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt, sowie Geruch

und Löslichkeitsverhältnisse als Benzylacetamid erwies. $^2/_3$ des Destillationtrückstandes verharzte vollkommen.

Mehrfach ausgeführte Analysen des noch nicht destillierten rückständigen Öles ergaben im Durchschnitt 68,55 % C; 6,68 % H; 7,74 % N und 13,9 % Cl, während die Theorie verlangt 56,7 % C; 4,7 % H; 6,6 % N; 16,7 % Cl.

Infolge dieser absolut unbrauchbaren Analysenzahlen wurde versucht das Harnstoffchlorid „in vacuo" zu destillieren.

Anfangs destillierte wiederum unter starker Salzsäureentwicklung ein farbloses Liquidum über, welches deutlich den Geruch des Benzylchlorids erkennen liess. Eine qualitative Stickstoff-Analyse ergab auch die Abwesenheit von Stickstoff.

Bei weiterem Erhitzen trat vollständige Verharzung ein, indem sich gasförmige, rauchende Zersetzungsprodukte entwickelten.

Der erstarrte schwarze Rückstand war in Äther unlöslich, zeigte durch Flammenfärbung starken Chlorgehalt an und wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde schliesslich ein schön weisser Körper von constantem Schmelzpunkt 197—199° erhalten.

Derselbe gab folgende Analysenzahlen: 72,2 % C; 7,04 % H; 9,07 % N; 11,61 % Cl; zusammen 99,92 %.

Dieses auffallende Resultat, das merkwürdiger Weise fast auf 100 % stimmt, ferner der hohe Schmelzpunkt liess es naturgemäss geboten erscheinen, eingehendere Untersuchungen anzustellen. Die Löslichkeit in Wasser, ferner der hohe Chlorgehalt und die Fällbarkeit einer öligen Base aus der wässrigen Lösung mit Kali veranlasste mich eine neue Base zu vermuten.

Ich wiederholte daher die Destillation in vacuo und versuchte aus dem schwarzen Rückstande auf genau gleiche Weise das gesuchte Produkt zu isolieren. Obwohl ich ganz analog verfuhr und mich keiner Abweichungen von dem erstmaligen Verfahren bewusst bin, war es mir leider nicht möglich, denselben bei 198° schmelzenden Körper, der sonst in seinen Eigenschaften übereinstimmte, wieder zugewinnen.

Das erhaltene Produkt schmolz constant zwischen 182 und 184°, obwohl ich 5—6mal aus Alkohol umkrystallisierte.

Die ausgeführten Analysen zeigten auch dementsprechende Abweichungen:

N-Bestimmung:

1. 0,1342 gr Substanz gaben 13,2 ccm.
Bar. 755 mm. Temp. 22°.

Gefunden:
11,11 % N.

2. 0,1419 gr Substanz gaben 12,7 ccm N.
Bar. 761 mm. Temp. 22°.
Gefunden:
10,2 % N.

C- und H-Bestimmung:
0,2430 gr Substanz gaben 0,6234 gr CO_2 und 0,1547 gr H_2O.
Gefunden:
C = 69,96 %
H = 7,07 „

Infolge dieser Ergebnisse ging ich zu folgendem Verfahren über:

Benzylacetamid wurde mit der entsprechenden Menge Phosgen ungefähr 3 Stunden im Einschlussrohr auf 150° erhitzt.

Beim Öffnen des Rohres entwich unter ziemlich starkem Druck ein deutlicher Strom von Acetylchlorid. Der Inhalt wurde mit Äther behandelt, der nur unreine Bestandteile in Lösung brachte, während die Hauptmenge in Alkohol gelöst und zugleich umkrystallisiert wurde.

Aber auch dieses Verfahren gab kein anderes Resultat, denn das erhaltene Produkt von schön weisser Farbe schmolz wiederum glatt bei 182—184°.

Selbst durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base, nachdem das salzsaure Produkt durch Aetzkali zersetzt worden, war kein reinerer Körper zu gewinnen.

N-Bestimmung:
1. 0,1331 gr Substanz gab 12,7 ccm N.
Bar. 750 mm; Temp. 14° C.
Gefunden:
N = 10,7 %.
2. 0,0922 gr Substanz gaben 8,5 ccm N.
Bar. 765,5 mm; Temp. 18° C.
Gefunden:
10,77 % N.

C- und H-Bestimmung:
0,1297 gr Substanz gaben 0,3127 gr CO_2 und 0,0773 gr H_2O.
Gefunden:
C = 65,75 %
H — 6,6 „

Die letzteren Beobachtungen verrieten schon zur Genüge, dass es sich gar nicht um einen einheitlichen Körper handle, dass viel-

mehr verunreinigtes salzsaures Benzylamin vorlag, was sich auch endgültig dadurch entscheiden liess, dass die Base, aus dem salzsauren Produkt durch Hinzufügen von Aetzkali in Freiheit gesetzt, mit Wasserdämpfen destilliert wurde. Der ätherische Auszug der wässrigen Vorlage hinterliess Benzylamin, das sich beim Stehen an der Luft bald in das kohlensaure Salz umsetzte und ausserdem ein Platinsalz von gleichen Eigenschaften, wie das aus reinem Benzylacetamid, gab.

Es mögen noch die Analysen der aus dem unreinen salzsauren Salze frei gemachten Base, die ein schwach gelbliches Öl darstellt, folgen:

N-Bestimmung:

0,2810 gr Substanz gaben 25,7 ccm N.
Bar. 767 mm; Temp. 9°.

Gefunden:
11,12 % N.

C- und H-Bestimmung:

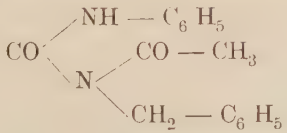
0,2873 gr Substanz gaben 0,8274 gr CO_2 und 0,1935 gr H_2O.

Mithin: C = 78,54 %
H = 7,4 „

Obwohl ich das Harnstoffchlorid trotz vieler Versuche als reines Präparat nicht zu isolieren imstande war, so geht aus der Bildung der Derivate, welche ich nachträglich erhalten habe und welche ich näher beschreiben will, deutlich hervor, dass das gesuchte Harnstoffchlorid entstanden war.

Einwirkung von Anilin auf Benzylacetylharnstoffchlorid.

Phenylbenzylacetylharnstoff.



Zur Darstellung dieses Harnstoffs wurden 4 gr Harnstoffchlorid und 3,6 gr Anilin in benzolischer Lösung zusammengethan. Schon in der Kälte trat eine scharfe Reaktion unter Ausscheidung eines schwammigen, weissen Niederschlages ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet wurde. Nach längerem Stehen wurde von dem Niederschlage abfiltriert, mit Benzol nach-

gewaschen und verdunstet. Das zurückbleibende, noch Cl-Reaktion gebende Öl von dunkelbrauner Farbe wurde mit salzsäurehaltigem Wasser zur Lösung der eventl. überschüssigen Base, mehrere Male ausgewaschen und das Öl mit Äther ausgezogen. Nach Trennung der beiden Schichten wurde die ätherische Lösung vom Lösungsmittel durch Erhitzen auf dem Wasserbade befreit.

Das in geringer Menge rückständige, dunkle und schmierige Öl, welches im Exsiccator über Schwefelsäure, selbst in vacuo, nicht erstarren wollte, wurde destilliert. Das oberhalb 200° übergehende Öl, das keinen bestimmten Siedepunkt hatte und rotbraun gefärbt war, wurde direkt analysiert.

N-Bestimmung:

0,1419 gr Substanz gaben 14,55 ccm N bei 20° C und 752,5 mm Druck.

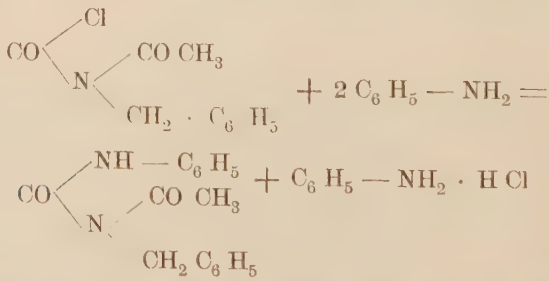
Gefunden:	Berechnet für $C_{16} H_{16} O_2 N_2$
10,58 % N	10,45 % N.

C und H-Bestimmung:

0,2385 gr angewandter Substanz gaben 0,6249 gr CO_2 und 0,1338 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16} H_{16} O_2 N_2$
C = 71,45 %	C = 71,64 %
H = 6.23 „	H = 5,97 „

Der Prozess hat sich demnach nach folgender Gleichung vollzogen:



Denselben Körper habe ich schon (siehe Seite 11) aus Benzylacetamid und Phenylcyanat erhalten, und der nach beiden Methoden dargestellte Körper zeigt vollständige Übereinstimmung in physikalischen Eigenschaften und in der Zusammensetzung.

Da der nach Seite 11 dargestellte Körper aus Phenylcyanat unzweifelhaft die Structur eines

„Phenylbenzylacetylharnstoffs“

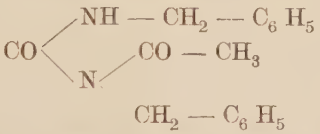
haben muss, so ist auch hiermit zugleich die Structur des nach

der zweiten Methode aus dem unreinen Harnstoffchlorid erhaltenen Körpers bewiesen.

Hierin liegt zugleich aber der wichtigste Beweis für die Existenzfähigkeit des Benzylacetylharnstoffchlorides, welches ich, wie oben gesagt, rein nicht isolieren konnte.

Einwirkung von Benzylamin auf das Harnstoffchlorid.

Dibenzylacetylharnstoff.



Die benzolischen Lösungen von 1 Mol. Chlorid und 2 Mol. Benzylamin (4 gr) wurden in einer Glasschale zusammengebracht. Eine heftige Reaktion unter Ausscheidung salzsauren Benzylamins trat ein; zur Vollendung der Reaktion wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Das in grossen Mengen ausgeschiedene, rein weisse salzsaure Salz, das den Schmelzpunkt 237—239° zeigte, wurde durch Absaugen und Nachwaschen mit Benzol von der Flüssigkeit getrennt. Letztere wurde verdunstet und mit säurehaltigem Wasser und Äther zu wiederholten Malen geschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Äther zurückbleibende Öl von dunkler Farbe war chlorfrei und erstarrte leider wieder nicht im Exsiccator, selbst nicht in vacuo über Schwefelsäure.

Zur Reinigung wurde fractioniert destilliert, ohne ein oberhalb 200° constant siedendes Produkt zu erhalten.

Dass der gesuchte Harnstoff vorliegt, beweist die Analyse.

N-Bestimmung:

0,1428 gr Substanz gaben 12,6 ccm N bei 20° C. und 753 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{17} H_{18} O_2 N_2$
10,04 % N	9,92 % N.

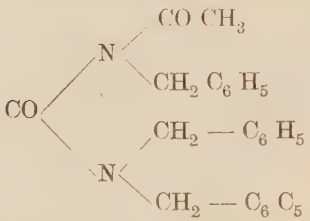
C und H-Bestimmung:

0,1518 gr Substanz gaben 0,4021 gr CO_2 und 0,0909 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 72,24 %	C = 72,34 %
H = 6,64 „	H = 6,38 „

Einwirkung von Dibenzylamin auf das Harnstoffchlorid.

Tribenzylacetylharnstoff.



Zur Darstellung dieses Harnstoffs wurde in analoger Weise verfahren. Molekulare Mengen Harnstoffchlorid und Dibenzylamin wirken in benzolischer Lösung unter sofortigem Austritt von salzsaurem Dibenzylamin ein. Das resultierende Öl wird in der beschriebenen Weise gereinigt.

Es wurde ein dunkles Öl, das keine Chlor-Reaktion mehr zeigte, erhalten und direkt analisiert.

N-Bestimmung:

0,1675 gr Substanz gaben 11 ccm N.
Bar. 756 mm. Temp. 18,5°/₀.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24} H_{24} O_2 N_2$
N = 7,52°/₀	N = 7,52°/₀.

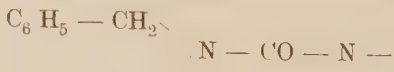
C und H-Bestimmung:

0,2325 gr Substanz gaben 0,6602 gr CO_2 und 0,1411 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 77,42°/₀	C = 77,41°/₀
H = 6,74 „	H = 6,45 „

Einwirkung von Benzylacetylharnstoffchlorid auf Piperidin.

Benzylacetylpiperidylharnstoff.



2,1 gr Harnstoffchlorid und 1,7 gr Piperidin in alkoholischer Lösung gaben schon in der Kälte eine heftige Reaktion unter

Austritt einer schwammigen Masse von rein weisser Farbe, die vom Lösungsmittel durch Verdampfen befreit und auf bekannte Weise zur Entfernung der überschüssigen Base gereinigt wurde.

Es resultierte schliesslich ein hellgelbes, klares Öl, das keine Chlorreaktion am CuO-Spahn gab und durch Destillation von noch etwa anhaftendem Piperidin, das bereits bei 106° siedet, gereinigt worden war.

N-Bestimmung:

0,2002 gr Substanz gaben 17,25 ccm N.
Bar. 764 mm. Temp. 20° C.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{15}H_{20}O_2N_2$
N = 10,15 %	10,7 % N.

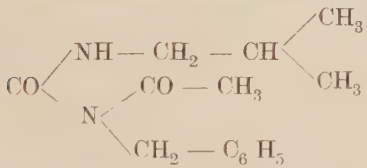
C- und H-Bestimmung:

0,2051 gr Substanz gaben 0,5234 gr CO_2 und 0,1470 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
69,5 % C	C = 69,2 %
7,96 „ H	H = 7,69 „

Einwirkung von Isobutylamin auf Benzylacetylharnstoffchlorid.

Benzylacetylisobutylharnstoff.



3,5 gr Isobulylamin und 5 gr Harnstoffchlorid setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Wärmeentwicklung miteinander um. Nach dem Erkalten hatte sich das Gemenge zum Hauptteil in eine gummiartige Masse verwandelt, die sich in Äther schwer löst. Dagegen zeigte sie grössere Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser. Nachdem damit und mit Äther geschüttelt worden und letzterer verdunstet worden war, hinterblieb ein chlorfreies Öl, das bei der Fraktionierung keinen bestimmten Siedepunkt aufwies.

Das erhaltene Produkt wurde daher zur Analyse ohne weiteres verwandt.

N-Bestimmung:

0,1823 gr Substanz gaben 18,25 ccm N.
Bar. 757 mm. Temp. 19° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2N_2$
N = 11,5 %	N = 11,3 %.

Einwirkung von Natriumacetessigester auf Benzylacetylharnstoffchlorid.

Zu einer Lösung von 0,6—0,7 gr Natrium in wenig Alkohol wurden 4,5 gr Acetessigester gesetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mit Rückflusskühler eine Zeit lang stark erwärmt.

Auf Zusatz von 6 gr Harnstoffchlorid, in wenig Alkohol gelöst, trat unter lebhafter Erwärmung zunächst Trübung, dann Abscheidung von Chlornatrium ein. Letzteres wurde qualitativ nachgewiesen. Zur Vollendung der Reaktion wurde dann das Gemenge so lange im Sieden erhalten, bis eine herausgenommene klare Probe auf Zusatz von Wasser weder alkalisch reagierte, noch durch Glühen am Cu-Spahn Chlor nachzuweisen war.

Nunmehr wurde die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert, das Filtrat vom Alkohol befreit und das rückständige Öl in der beschriebenen Weise, mit Salzsäure und Wasser, gereinigt.

Nachdem hierauf das Öl in Äther aufgenommen und der Äther durch Verdunsten entfernt war, resultierte ein dunkelgelb gefärbtes Öl, welches der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

Bis zu 220° ging ein farbloses Liquidum über und von dieser Temperatur ab ein gelb bis braun gefärbtes Öl, das leicht als Benzylacetamid zu erkennen war.

Es ergab sich mithin, dass der erhaltene Körper nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Infolgedessen musste das einfach durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser erhaltene ölige Produkt analysiert werden.

N-Bestimmung:

0,2373 gr Substanz gaben 11,9 ccm N bei 21° C. und 760 mm Druck.

Gefunden:
5,73 % N.

C- und H-Bestimmung:

0,2326 gr Substanz gaben 0,5525 gr CO_2 und 0,1378 gr H_2O.

Gefunden:

C = 64,77 %
H = 6,58 „

Diese Zahlen stimmen annähernd mit denen eines Körpers folgender Constitution überein:

$$C\begin{cases} CO - CH_3 \\ - (CO - N\,[C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_3])^2 \\ CO_2\,C_2\,H_5 \end{cases}$$

Diese Verbindung wäre demnach aufzufassen als:

Acetylmethantricarbonsäuremonoaethylesterdibenzylacetamid.

Dieselbe hat folgende Prozentzahlen:

C = 65 %; H = 5,83 %; N = 5,8 %.

Nachstehende Gleichung veranschaulicht den Prozess:

$$CH_3 - CO - CNa_2 \cdot COOR + 2CO\begin{cases} Cl \\ N - CO\,CH_3 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{cases} =$$

$$C\begin{cases} COCH_3 \\ = (CO - N \cdot [C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_3])_2 + 2\,Na\,Cl. \\ COOR \end{cases}$$

Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Benzylacetylharnstoffchlorid.

In analoger Weise habe ich Versuche mit Natriummalonester in Bezug auf sein Verhalten zum Harnstoffchlorid angestellt, wobei ich zu ähnlichen Produkten gelangte, wie bei dem vorhin beschriebenen Körper.

Zu einer Lösung von 0,8 gr metallischem Natrium in etwas Alkohol wurden 5 gr Malonester gesetzt und das Gemisch eine Zeit lang in einem Kolben mit Rückflusskühler bei 100° erwärmt. Hierauf wurden noch 7,5 gr Harnstoffchlorid in wenig Alkohol gelöst, hinzugefügt. Die Reaktion machte sich auch durch Abscheidung von Chlornatrium bemerkbar.

Zur Vollendung derselben wurde das Gemisch noch etwa $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, dass eine mit Wasser aufgenommene Probe weder alkalisch reagierte, noch die für Chlor characteristische Flammenfärbung zeigte.

Nunmehr wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, das mit Kochsalz untermischte, rückständige Öl in der schon mehrfach angegebenen Weise gereinigt und das Öl in Äther aufgenommen, Nach dem Verdunsten des letzteren erhielt ich schliesslich ein dunkles, halogenfreies Öl, das fraktioniert und als hellgelbes bei 218—221° siedendes Produkt rein erhalten wurde.

N-Bestimmung:

0,1400 gr Substanz gaben 7,1 ccm N bei 26,5° C. und 760 mm Druck.

Gefunden:

5,6% N.

C- und H-Bestimmung:

0,2438 gr Substanz gaben 0,5648 gr CO_2 und 0,1377 gr H_2O.

Gefunden:

C = 63,13%
H = 6,27 „

Diese Werte nähern sich denen folgender Verbindung: $(CO_2 C_2 H_5)_2 = C = (CO N - C_6 H_5 - CH_2 - CO - CH_3)_2$.
Demnach ein:

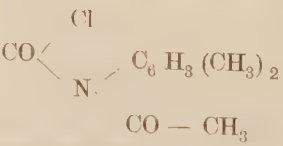
Methantetracarbonsäurediaethylesterdibenzylacetamid.

Vorliegender Körper hat folgende Werte:

C = 63,52%
H = 5,88 „
N = 5,4 „

Versuch zur Darstellung des Acetxylidharnstoffchlorid.

Die Versuche zur Darstellung des Acetxylidharnstoffchlorid von der Formel



haben zu einem direkt positiven Resultate nicht geführt. Ich verfuhr folgendermassen:

Zuerst stellte ich mir das Acetxylid dar durch Kochen von Xylidin mit Eisessig am Rückflusskühler. Nach dem Behandeln mit Wasser und Umkrystallisieren aus heissem Wasser zeigten die glashellen Nadeln den constanten Schmelzpunkt 127—129°.

Zur Darstellung des Chlorides selbst wurden nun 2 Mol. Acetxylid in der 4—5fachen Menge Chloroform gelöst und dazu 1 Mol. toluolische Phosgenlösung hinzugefügt.

Erst nach Verlauf einiger Minuten und bei schwacher Reaktionswärme schied sich ein Salz aus, bis schliesslich die ganze Masse zu einem Brei erstarrte.

Darauf wurde die Flüssigkeit von dem Niederschlage, welcher sich durch seine Zersetzlichkeit in Wasser als salzsaures Acetxylid erwies, getrennt und mit Chloroform nachgewaschen.

Eine Chlorbestimmung des rückständigen Salzes bewies das Vorhandensein eines Körpers der Formel

$$C_6 H_3 (CH_3)_2 — NH — CO — CH_3 \cdot H Cl.$$

Chlor-Bestimmung:

0,3236 gr Substanz gaben 17,14% Cl.

Berechnet für $C_{10} H_{14} NO Cl$

17,7% Cl.

Nachdem das Toluol und das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt war, wurde das rückständige, chlorhaltige Öl von reinem Aussehen direkt analysiert.

N-Bestimmung:

0,2230 gr Substanz gaben bei 24,5° C. und 760 mm Bar. 11,8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11} H_{12} NO_2 Cl$
N = 5,99%	N = 6,2%.

C und H-Bestimmung:

0,3360 gr Substanz gaben 0,7219 gr CO_2 und 0,1723 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 58,59	C = 58,50
H = 5,64	H = 5,32.

Folgende Reaktionsgleichung wäre demnach die entsprechende:

$$C_6 H_3 (CH_3)_2 — NH — CO — CH_3 + 2\,CO\langle{}^{Cl}_{Cl} =$$

$$CO\langle{}^{Cl}_{N\langle{}^{CO — CH_3}_{C_6 H_3 (CH_3)_2}} + C_6 H_3 — (CH_3)_2 — NH — C_2 H_3 O\,HCl.$$

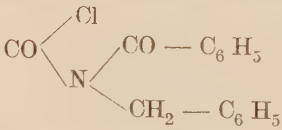
Die Chlorbestimmung des Körpers ergab Zahlen, die nicht entfernt mit den verlangten übereinstimmt.

Ich kann mir das nur so erklären, dass schon während der Vorbereitung zur Chlorbestimmung das Chlorid sich zersetzt hat, unter Abgabe seines Chlors.

Es gelang mir auch bei ferneren Versuchen nicht, diesen Körper wiederzugewinnen.

Infolge dessen nahm ich von weiteren Versuchen Abstand und will auch die Existenz eines solchen Harnstoffchlorides als sicher nicht annehmen.

Versuch zur Darstellung des Benzyl-benzoyl-Carbaminsäurechlorid's.



Versuche nach verschiedenen Richtungen durch Einwirkung von Phosgen auf das von mir selbst beschriebene Benzylbenzamid das theoretisch mögliche

„Benzylbenzoylharnstoffchlorid"

von obiger Constitution darzustellen, verliefen, wie ich gleich bemerken will, ohne das gewünschte Resultat.

Beim Zusammengiessen der benzolischen Lösungen von Phosgen und Benzylbenzamid war anfangs weder Erwärmung als Anzeichen einer Reaktion, noch überhaupt eine sichtbare Einwirkung zu bemerken und erst nach längerem Stehen krystallisierten schöne Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin zwischen 105 und 110° schmolzen, und Chlorreaktion zeigten. Letztere erwies sich, da eine wiederholte Chlorbestimmung nur eine Trübung von Chlorsilber ergab, als Verunreinigung.

Eine Stickstoff- und Kohlenwasserstoff-Bestimmung dieses Körpers gab folgende Zahlen:

0,2633 gr Substanz ergaben 15 ccm N.
Bar. 751 mm. Temp. 17° C.

Gefunden:
6,55 % N.

Eine zweite Bestimmung ergab
N = 6,71 %.

C- und H-Bestimmung:

0,1821 gr Substanz gaben
0,5358 gr CO_2
0,1053 gr H_2O.

Gefunden:

C = 80,24 %
H = 6,4 „

Das in Aussicht genommene Benzylbenzoylharnstoffchlorid hat jedoch folgende Werte:

$C_{15} H_{12} O_2 N Cl.$
C = 77,67 %
H = 4,3 „

Mithin stimmen die gefundenen Prozentzahlen durchaus nicht mit denen der Theorie eines Harnstoffchlorids überein: vielmehr nähern sie sich denen des verarbeiteten Benzylbenzamids.

Theorie:	Analyse:
C = 79,62 %	C = 80,2
H = 6,16 „	H = 6,4
N = 6,63 „	N = 6,55 : 6,71

Hierdurch ist nun festgestellt, dass eine Reaktion unter Bildung des vermuteten Harnstoffchlorides nicht vor sich gegangen, vielmehr nur eine Ausscheidung von Benzylbenzamid stattgefunden.

Auch durch Erhitzen der beiden Componenten im Einschlussrohr war kein anderes Resultat zu erzielen.

Infolge dieses negativen Resultates wurden weitere Versuche in dieser Richtung abgebrochen.

Versuche zur Isochinolinsynthese.

Ich möchte an dieser Stelle erwähnen, dass ich den Versuch gemacht habe, Benzylamin durch Kondensation mit Chloressigsäure in ein Isochinolinderivat zu verwandeln.

Ebensogut wie aus Benzoylglycocoll (Hippursäure) durch Ringschliessung Isochinolin gemacht werden kann, lag es auch nahe aus Benzylglycocoll (Benzylaminessigsäure) durch Ringschliessung zum Isochinolin zu gelangen. Zu diesem Zwecke musste ich mir zuerst die Benzylaminessigsäure darstellen.

Einwirkung von Benzylamin auf Monochloressigsäure.

Ich verfuhr so, dass ich 2 Mol. Benzylamin (2,5 gr) und 1 Mol. Chloressigsäure (4,5 gr) zusammenbrachte.

Schon beim Vermischen in ätherischer Lösung reagierten die Körper unter heftiger Wärmeentwicklung und Erstarrung zu einer

weissen Krystallmasse auf einander ein. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther zeigten die getrockneten Krystalle den Schmelzpunkt 125—126°.

Der Körper war noch stark chlorhaltig und seine Stickstoff-Bestimmung wies auf eine einfache Addition von Monochloressigsäure und Benzylamin hin.

N-Bestimmung:

0,2227 gr Substanz gaben 12,84 ccm N bei 14°C. und 761 mm.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,81 %	N = 6,9 %

C- und H-Bestimmung:

0,2534 gr Substanz gaben 0,5041 gr CO_2 und 0,1457 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 54,25 %	C = 53,39 %
H = 6,38 „	H = 5,95 „

Es war also die erwünschte Salzsäureabspaltung unter Bildung von Benzylaminessigsäure nicht eingetreten, sondern es hatte sich einfach „Monochloressigsaures Benzylamin“ gebildet:

$$C_6H_5 — CH_2 — NH_2 — CH_2Cl — CO_2H.$$

Ich operierte daher jetzt mit dem Monochloressigsäureaethylester.

Einwirkung von Benzylamin auf Monochloressigsäureaethylester.

Benzylglycocollester.

$$C_6H_5 — CH_2 — NH — CH_2 — CO_2C_2H_5.$$

Den Monochloressigsäureester stellte ich mir nach dem Verfahren von Conrad[1] dar.

Dieser Ester und Benzylamin wirken bei Wasserbadhitze in ätherischer Lösung unter sofortiger Ausscheidung salzsauren Benzylamins auf einander ein. Die isolierten Krystalle zeigten den korrekten Schmelzpunkt 238° ca.; immerhin ein Anzeichen, dass die Umsetzung in der der Annahme entsprechenden Weise verläuft.

Das Erhitzen wurde daher so lange fortgesetzt, als noch Ausscheidung salzsauren Benzylamins zu bemerken war.

Nach der Filtration schieden sich nach kurzer Zeit dieselben Krystalle aus, was trotz wiederholten Filtrierens nicht vermieden werden konnte. Daher wurde die mit Krystallen untersetzte

[1]) Conrad. Ann. 188. 218

Flüssigkeit eingedampft und das rückständige Öl destilliert. Die Hauptmenge desselben ging zwischen 250° und 280° als ein an der Luft sich schwach grün färbendes Öl über, das jedoch noch am Cu O-Spahn schwache Chlorreaktion gab.

Ein weiterer Versuch durch Erhitzen der beiden Komponenten in „benzolischer" Lösung ein reineres und vor allen Dingen chlorfreies Produkt zu erhalten, gab das gleiche Resultat.

Besser gelang es mir nach einfacherem Verfahren: Ohne jedes Lösungsmittel und ohne Wärmezufuhr brachte ich gleiche Molecüle Benzylamin (10 gr) und Ester (12 gr) zusammen. Anfangs war von einer sichtbaren Reaktion nichts zu bemerken, jedoch schon nach kurzer Zeit schieden sich einige Krystallflitter innerhalb der klaren Schichten aus, denen plötzlich die Erstarrung der ganzen Masse unter sehr starker Wärmeentwicklung folgte. Dieselbe steigerte sich dermassen, dass das betreffende Gefäss nicht mehr mit der Hand zu berühren war.

Zur Vollendung der Reaktion wurde die ganze Masse zwei Stunden lang im Einschlussrohr auf höchstens 150° erhitzt. Der Röhreninhalt, der kein verändertes Aussehen zeigte, wurde mit Wasser und Äther behandelt, worin er sich ziemlich leicht löst und der ätherische Auszug fractioniert.

Es resultierte ein zwischen 270 und 280° siedendes braunes Öl, — ein constant siedendes Produkt konnte nicht erzielt werden — das sich an der Luft bald grün färbt und chlorfrei ist.

Es gab der Theorie entsprechende Zahlen:

N-Bestimmung:

0,2039 gr Substanz gaben 10,71 ccm N.

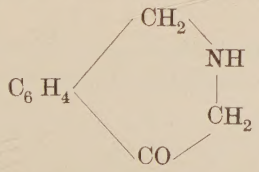
Temp. 19°; Bar. 760 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11} H_{15} O_2 N$
N = 7,7 %	N = 7,3 %.

Im Anschluss an die Gewinnung des Ester-Körpers wurde, wie bereits angedeutet der Versuch gemacht den Benzylglycocollester von der Constitution

$$C_6 H_5 — CH_2 — NH — CH_2 — CO_2 \cdot C_2 H_5$$

mittelst Schwefelsäure zu einem „Isochinolinderivat" von der Form



unter Abspaltung von Alkohol zu kondensieren.

Zu diesem Zwecke wurde der Ester-Körper in einem Reagenzglase mit conc. Schwefelsäure übergossen. Es trat nur Lösung

ein, während von einer Ausscheidung oder irgend einer sichtbaren Reaktion nichts zu bemerken war. Deshalb wurde die Lösung in die ungefähr 10fache Menge Wasser gegossen.

In der dann durch Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit schied sieh ein rotbrauner, flockiger Niederschlag aus. Durch Destillation im Wasserdampfstrom konnte aus dem wässrigen Destillat nichts isoliert werden.

Es lag in der Absicht die Ringschliessung und zugleich Reduktion durch Zinkstaub-Destillation bewerkstelligen zu können.

Zu diesem Zwecke verfuhr ich, bezugnehmend auf die Angaben von M. Le Blanc[1] folgendermassen:

Eine Verbrennungsröhre von ungefähr 60 ctm Länge wurde zuerst mit einer Lage reinen Zinkstaubs beschickt (6 ctm) und darauf mit einer Mischung von Zinkstaub und dem Benzylglycocolläthylaether. Vorgelegt wurde wieder reiner Zinkstaub. Das Ende der Röhre wurde direkt ausgezogen unter einem Winkel von ungefähr 140° und die Einengung in ein kleines Kölbchen mit Wasser getaucht.

Zuerst brachte ich die Teile reinen Zinkstaubs zur Rotglut, nachdem ich eine Gasse geklopft, und ging allmählich mit den Flammen bis zum Gemisch vor. Dabei bemerkte ich, dass sich zuerst leicht brennbare Gase entwickelten. Später destillierte ein rotbraunes Öl über, bei welchem ich den Geruch des Isochinolins wahrzunehmen glaubte.

Dieses erhaltene Product wurde mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, mit Äther ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederum mit Äther extrahiert. Diese Lösung wurde mit Salzsäure eingedampft; jedoch konnte ich kein salzsaures Salz erhalten.

Auch durch Übertreiben mit Wasserdampf und Ausziehen mit Äther war nichts zu isolieren.

Die Zinkstaub-Destillation führte ich ungefähr 4mal aus, ohne andere Resultate zu erzielen.

Auch die Innehaltung der Vorschriften von Rügheimer[2], welchem es, wie bereits angedeutet, gelang, aus Hippursäure ein Isochinolin zu gewinnen, brachte nicht das gewünschte Resultat.

---

[1]) Ber. d. Chem. Ges. XXI S. 2299.

[2]) Ber. der Chem. Ges. XIX S. 1170.

Rückblick.

Werfen wir nun noch zum Schlusse einen kurzen Rückblick auf die vorstehende Arbeit, so lassen sich als die wesentlichsten Punkte derselben wohl die folgenden herausgreifen:

Durch Einwirkung von Phosgen auf Benzylacetamid in benzolischer Lösung entsteht unter Abscheidung des salzsauren Benzylacetamid „Benzylacetylharnstoffchlorid"; dasselbe kann jedoch nicht analysenrein erhalten werden, da es sich beim Destillieren zersetzt. Das Reaktionsgemisch reagiert sehr leicht mit primären und sekundären Aminen unter Bildung von acetylierten Harnstoffen, woraus auf die Existenzfähigkeit des Harnstoffchlorids geschlossen werden muss.

Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen sind sehr schlechte, ausserdem sind die erhaltenen Harnstoffe zum grössten Teile Öle.

Die Versuche zur Darstellung von dem Acetxylidharnstoffchlorid und Benzylbenzamidharnstoffchlorid führten nicht zum erwünschten Ziele.

Monochloressigsäure reagiert mit Benzylamin unter einfacher Addition zum monochloressigsauren Benzylamin.

Monochloressigsäureäthylester wirkt auf Benzylamin ein unter Bildung von Benzylglycocolläther. Die Versuche, letzteren durch Ringschliessung in ein Isochinolinderivat überzuführen, brachten nicht das erhoffte Resultat.

„Vorstehende Arbeit ist in dem Laboratorium des Herrn Dr. Kühn zu Berlin ausgeführt worden."

Vita.

Natus sum ego, Albertus Krug, anno MDCCCLXXII a. d. V. Kal. Dec. Berolini ortus Henrico patre, qui est natione Franco-Gallica et matre Johanna e gente Kiessling, quos ad huc Dei benignitas vivos mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae. Primordiis litterarum imbutus inter discipulos Real-Gymnasii, quod vocant Andreas primae classis testimonio accepto.

Per quattuor annos in Universitate Berolinensi et in Academia Ludoviciana Gissensi studiis me dedi chemicis, physicis, botanicis scholisque virorum illustrissimorum et exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum Rüdorff et Liebermann et Naumann interfui.

Audivi viros illustrissimos hos:

Biedermann, Fischer, Gabriel, Hansen, Himstedt, v. Knorre, Landolt, Liebermann, Naumann, Paalzow, Rüdorff, Tiemann, Witt. — Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas semperque habebo.

Albertus Krug.

Nauck'sche Buchdruckerei, Berlin S.O., Adalbertstr. 41.